

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-036815  
 (43)Date of publication of application : 17.02.1988

(51)Int.Cl.

B01D 53/14  
 // B01D 53/34  
 C10K 1/12  
 C10K 1/34

(21)Application number : 61-177092  
 (22)Date of filing : 28.07.1986

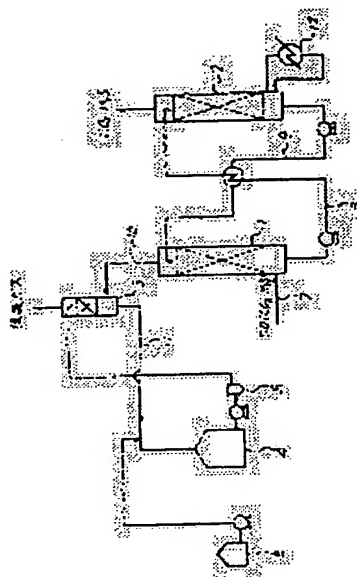
(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD  
 (72)Inventor : TAKEUCHI TSUTOMU  
 KITAI MITSUMASA  
 RYUTO HIROTAKE

## (54) METHOD FOR PURIFYING GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the efficiency in removing H<sub>2</sub>S by bringing a gas contg. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S into contact with an aq. soln. of an alkali carbonate, then bringing the gas into contact with an aq. soln. of an alkali carbonate contg. V<sup>5+</sup>, separating the S generated by the contact of the aq. soln. with an oxidizing agent, and circulating the soln.

CONSTITUTION: The gas contg. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S is introduced into a first absorption tower 1, and brought into contact with an aq. soln. of an alkali carbonate such as an aq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soln. The liq. absorbent is heated in a regeneration tower 2 to liberate the absorbed CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, and then circulated as the regenerated liq. absorbent from a duct 9. Meanwhile, the gas is introduced into a second absorption tower 3, and brought into contact with an aq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soln. contg. V<sup>5+</sup>. The H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in the gas are absorbed, and an oxidizing agent is added to the liq. absorbent from a tank 6 for an aq. soln. of an oxidizing agent. The absorbent is recovered in a tank 4 for a hot aq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soln. and passed through a strainer 5 to separate deposited solid S. The absorbent is then circulated to the second absorption tower 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-36815

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月17日

B 01 D 53/14  
 // B 01 D 53/34  
 C 10 K 1/12  
 1/34

118

C-8516-4D  
 B-8014-4D  
 6683-4H  
 6683-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ガスの精製法

⑮ 特 願 昭61-177092

⑯ 出 願 昭61(1986)7月28日

⑰ 発 明 者 竹 内 孜

福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑰ 発 明 者 北 井 三 正

福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑰ 発 明 者 龍 頭 博 孝

福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑱ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 長谷川 一

外1名

明 細 書

## 1 発明の名称

ガスの精製法

## 2 特許請求の範囲

- (1) 不純物として  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{S}$  を含有するガスを炭酸アルカリ水溶液と接触させると共に、処理後の炭酸アルカリ水溶液を加熱することにより再生したのち循環使用するガスの精製法において、炭酸アルカリ水溶液と接触させた後のガスを更に、5価のバナジウムを含有する炭酸アルカリ水溶液と接触させ、一方、処理後のバナジウム含有炭酸アルカリ水溶液を酸化剤と接触させ、析出する固体イオンを分離した後、循環再使用することを特徴とするガスの精製法。
- (2) 5価バナジウムが五酸化バナジウム又はメタバナジン酸アルカリであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の精製法。
- (3) 5価バナジウムの含有量がVとして、炭酸アルカリ水溶液に対して、150~5000 ppm

であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の精製法。

- (4) 酸化剤が過酸化水素又は亜硝酸アルカリであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の精製法。
- (5)  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{S}$  を含有するガスが  $\text{CO}$  を主体とするガスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の精製法。
- (6) 5価バナジウムを含む炭酸アルカリ水溶液の接触を40~100℃の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の精製法。

## 3 発明の詳細な説明

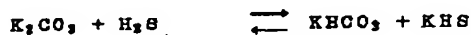
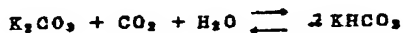
(産業上の利用分野)

本発明はガスの精製法に関するもので、詳しくは、不純物として  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{S}$  を含有するガスを炭酸アルカリ水溶液と接触させることにより精製する方法の改良に関するものである。

(従来の技術)

例えば、高温に保持されたコークス層に、 $\text{O}_2$

含有ガスを通気することによりコークスをガス化してCOを製造する場合、発生するCOガス中には相当量のCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sが含有されるが、このガスを各種化学反応の原料として用いるためには、これを精製してCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを除去する必要がある。このようなガスの精製法としては、一般に、ガスを炭酸アルカリ水溶液と接触処理する方法が知られている。この方法は通常、吸収塔においてガスを熱炭酸カリウム水溶液と連続的に接触させ、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを吸収させ、次いで、処理後の吸収液を再生塔において加熱することにより発生するCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sをバースして吸収液の再生を行ない、これを再び吸収塔に循環することにより実施される。これを化学式で示すと次の通りである。



を除去することができるプロセスを完成した。

すなわち、本発明の要旨は、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを含有するガスを炭酸アルカリ水溶液と接触させると共に、処理後の炭酸アルカリ水溶液を加熱することにより再生したのち循環使用するガスの精製法において、炭酸アルカリ水溶液と接触させた後のガスを更に、5価のバナジウムを含有する炭酸アルカリ水溶液と接触させ、一方、処理後のバナジウム含有炭酸アルカリ水溶液を酸化剤と接触させ、析出する固体イオウを分離した後、循環使用することを特徴とするガスの精製法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では不純物として、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを含有するガスを精製するものであるが、これら不純成分の含有量は通常、CO<sub>2</sub>の場合には、10～40 vol%であり、H<sub>2</sub>Sの場合には、100～10,000 ppmである。対象となる主体ガスは炭酸アルカリに対して不活性なガスであれば特に限定されないが、通常、COガスが代表的であ

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この方法ではCO<sub>2</sub>は比較的容易に除去することができるが、H<sub>2</sub>Sをトレースまで除去することは難しい。H<sub>2</sub>Sの精製効果は再生塔における吸収液の再生率を高めれば、かなり改善することができるが、この吸収液の再生率を高めるためには、多量の熱エネルギーを必要とし工業的には不利な方法となり、また、再生率を高めても、対象とするガスによつては、精製効果に限界があつた。

本発明は上記実情に鑑み、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Sを含有するガスを炭酸アルカリ水溶液を吸収液として用いて精製するに当り、H<sub>2</sub>Sを効率的に除去することのできる方法の提供を目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは炭酸アルカリ水溶液中に5価のバナジウムが存在する場合に、H<sub>2</sub>Sの吸収が効果的に行なわれることを見出し、この知見に基づいて更に検討し、工業的に有利にCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>S

る。このようなガスの具体例としては、例えば、500℃以上、好ましくは1100℃以上の温度に保持されたコークス充填層中に、O<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の混合ガス又はこれをN<sub>2</sub>あるいはCOで希釈したガスを通気することにより発生する粗COガスが挙げられる。この場合、通気するガスの組成は例えば、O<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の2成分のときには、O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=25～50:5～50であり、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>あるいはCOの3成分のときには、O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>あるいはCO=10～40:10～40:20～80である。

本発明ではこの様にして得られCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを不純物として含有するガスを炭酸アルカリ水溶液と接触させ、ガス中のCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを吸収させ除去するが、ここで用いられる炭酸アルカリとしては通常、炭酸カリウム又は炭酸ナトリウムであり、その濃度は10～40 wt%である。また、炭酸アルカリ水溶液中には、例えば、ジエタノールアミン、硼酸、メタバナジウム酸カリウムなどの公知の添加剤を少量、含んでいても

差し支えない。工業的に実施する場合は、アルカリ水溶液との接触は吸収塔で行なわれ、アルカリ水溶液の再生を再生塔で行なうのが好ましい。

吸収塔での接触処理は通常、常法に従つて、吸収塔の下部よりガスを供給し、一方、上部より炭酸アルカリ水溶液を噴霧することにより行なわれる。この際の条件は通常、加圧又は常圧下で $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 90^\circ\text{C}$ である。

この接触処理により、ガス中の $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{S}$ の大部分を吸収した吸収液を、次いで、再生塔において通常、 $110^\circ\text{C}$ 以上に加熱し、塔頂より $\text{CO}_2$ ガス及び $\text{H}_2\text{S}$ ガスを放出することにより、塔底より再生された吸収液を回収する。そして、この再生した吸収液は吸収塔に循環され再使用される。本発明では再生塔において、吸収液を $\text{CO}_2$ を吸収するのに不都合のないレベルまで再生する必要があるが、必要以上の再生をすることは工業的に不利であり、通常、その再生率

この5価バナジウムの含有量があまり少ないと、ガス中に含有される微量の $\text{H}_2\text{S}$ を第2吸収塔において効果的に除去することができず、また、あまり多くても効果に変わりはないので経済的でない。

第2吸収塔で用いた吸収液は循環使用されるが、この場合、ガスとの接触処理により炭酸アルカリ水溶液中にイオウ成分が吸収され、また、バナジウム成分が4価又は3価に還元されているので、吸収液の循環に先立ち、酸化剤と接触処理することが必要である。要するに、吸収液を酸化剤と接触処理することにより、イオウ成分が固体となり析出し、また、4価又は3価となつたバナジウム成分が5価に戻る。この処理を施さずに吸収液を循環使用した場合には、第2吸収塔での $\text{H}_2\text{S}$ の精製効果は最初の吸収塔の精製効果と変わらなくなつてしまう。

酸化処理に用いる酸化剤としては通常、過酸化水素又は亜硝酸アルカリが最も望ましい。この酸化剤の使用量はあまり少ないとイオウ成分

(炭酸水素アルカリモル量/全アルカリ金属化合物モル量 $\times 100$ )を15~25%程度とするのが望ましい。

一方、上述の接触処理を終えた微量の $\text{H}_2\text{S}$ を含有するガスは更に、第2吸収塔において5価バナジウムを含有する炭酸アルカリ水溶液と接触処理される。ここで用いる炭酸アルカリ水溶液としては、上述した最初の吸収処理において説明したものと同様なものが挙げられ、また、処理操作及び処理条件も同様なもので差し支えない。炭酸アルカリ中に存在させる5価バナジウムとしては、通常、五酸化バナジウム、バナジン酸アルカリ、メタバナジン酸アルカリなどの炭酸アルカリ水溶液中に溶解する5価バナジウム化合物が好ましいが、場合により、3価又は4価のバナジウム化合物を用い、系内で5価バナジウムを生成させても差し支えない。この5価バナジウムの存在量は通常、炭酸アルカリ水溶液に対して、Vとして150~10,000 ppm、好ましくは1000~5000 ppmである。

の析出及びバナジウム成分の酸化を良好に行なうことができず、逆に、あまり多くても効果に変わりはないので、通常、吸収液中のSに対して、1~3モル倍である。また、この酸化処理は通常、吸収液の移送途中のパイプ中又は攪拌槽中にて、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で酸化剤の水溶液を混合することにより行なわれる。そして、処理後の吸収液は析出した固体イオウを例えば、ストレーナーなどで分離したのち第2吸収塔に循環される。

#### (実施例)

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1~4

第1図のフローシートに示す精製プロセスにおいて、粗COガスの精製処理を連続的に実施した。

先ず、導管7より充填塔タイプの第1吸収塔1の下部へ粗COガス( $\text{CO}_2$ 含有量30 vol%,

H<sub>2</sub>S 含有量 2500 ppm) を 700 m<sup>3</sup>/hr で導入し、一方、上部から 25 wt% 炭酸カリウム水溶液 (ジエタノールアミン 1.5 wt% 及び 酸素 0.5 wt% 含有) からなる吸収液を 20 m<sup>3</sup>/hr でスプレーし、常圧下、60℃の温度で接触処理を行なう。次いで、吸収液を塔底より抜き出し、導管 9 により再生塔 2 の上部に導入し、130℃の温度に加熱し、吸収した CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S を塔頂よりバージして再生 (再生率 25%) する。再生液は 2 の下部より導管 7 を経て第 1 吸収塔上部に連続的に循環される。

また、第 1 吸収塔 1 の頂部から排出されたガスは引き続き導管 10 より、第 2 吸収塔 3 の下部に導入され、上部よりスプレーされる 60℃の 25 wt% 炭酸カリウム水溶液 15 m<sup>3</sup>/hr と接触処理される。

導管 11 を経て第 2 吸収塔の下方より抜き出した吸収液は 60℃の温度で、酸化剤水溶液タンク 6 からの酸化剤水溶液が添加され、次いで、熱炭酸カリ水溶液タンク 4 に一旦回収した後ス

トレーナー 5 を通すことにより析出した固体イオンを分離し、再び第 2 吸収塔に循環した。

このような連続的なガスの精製法を第 2 吸収塔の V<sup>5+</sup> 成分、酸化剤を変えて実施し、系内が安定状態となつたのち吸収液中の V<sup>5+</sup> 濃度、精製ガス中の CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S 濃度を測定したところ、第 1 表に示す結果を得た。

#### 比較例 1

実施例 1 において、第 2 吸収塔の吸収液としてバナジウム成分も含まない炭酸カリウム水溶液を用いた以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を第 1 表に併記した。

#### 比較例 2~3

実施例 1 または実施例 4 において、第 2 吸収塔より抜き出した吸収液を酸化剤処理することなく第 2 吸収塔に循環使用する以外、実施例 1 または実施例 4 と同様に実施した。結果を第 1 表に併記した。

第 1 表

No	バナジウム成分		酸化剤種類	使用量 (モル倍)	吸収液中 V <sup>5+</sup> 濃度 (ppm)	H <sub>2</sub> S 濃度 (ppm)	CO <sub>2</sub> 濃度 (vol%)
	種類	使用量 (ppm)					
実施例 1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2000	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.8	2000	<1.0	<1.0
2	"	"	"	1.5	800	20	"
3	KVO <sub>3</sub>	"	"	1.9	1300	<1.0	"
4	VCl <sub>3</sub>	"	KNO <sub>3</sub>	1.8	2000	"	"
比較例 1	—	0	—	0	0	130	<1.0
2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2000	—	0	0	130	"
3	VCl <sub>3</sub>	"	—	0	0	120	"

#### \*1) バナジウム成分の使用量

炭酸カリウム水溶液に対する V としての全バナジウムの重量割合を示す。

#### \*2) 酸化剤の使用量

吸収液中のイオン成分に対する酸化剤のモル比率を示す。

#### \*3) 吸収液中の V<sup>5+</sup> 濃度

吸収液中に存在する 5 価バナジウムの重量割合を示す。

この値はサンプルを硫酸酸性下、V<sup>5+</sup> をフェロン水溶液で発色させ、これを n-ブタノールで抽出し、470 nm の波長で吸光度を測定して標準添加法にて求めた。

#### 〔発明の効果〕

本発明では第 2 吸収塔に常に 5 価バナジウムを含有する炭酸アルカリ水溶液が循環されるので、第 1 吸収塔で十分に吸収することのできなかつた H<sub>2</sub>S を効率的に吸収することができる。従つて本発明方法では再生塔における再生率を

低く抑えても第2吸収塔で、残存する $H_2S$ を簡単に除去することができ、 $CO_2$ 及び $H_2S$ を含まない精製ガスを工業的有利に得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例で行なつた粗 $CO$ ガスの精製プロセスを示すフローシートである。

- 1: 第1吸収塔      2: 再生塔  
3: 第2吸収塔      4: 炭酸カリ水溶液タンク  
5: ストレナー      6: 酸化剤水溶液タンク  
7: リボイラー

出 願 人      三菱化成工業株式会社  
代 理 人      弁理士 長谷川      一  
ほ か / 名

